

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-144113

(43)Date of publication of application : 20.05.2003

(51)Int.Cl.

A23L 3/3436
B01J 20/22
B65D 75/04

(21)Application number : 2001-350634

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 15.11.2001

(72)Inventor : SUGIMOTO AKIRA
IWAI TATSUO
OSADA MASATERU

(54) FREE-OXYGEN ABSORBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a free-oxygen absorber easy to handle because of excellent flowability, excellent in packability and productivity, having large oxygen absorption capacity per unit volume, capable of being packaged in a compact form and undetectable even with a metal detector.

SOLUTION: This oxygen absorber comprises as the support granular calcium silicate with an average particle diameter of $\geq 100 \mu\text{m}$ obtained by granulating chemically synthesized calcium silicate with an average particle diameter of $\leq 50 \mu\text{m}$, and ≥ 120 pts.wt. of an easily oxidizable organic composition supported on 100 pts.wt. of the granular calcium silicate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-144113

(P2003-144113A)

(43) 公開日 平成15年5月20日 (2003.5.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 2 3 L 3/3436		A 2 3 L 3/3436	3 E 0 6 7
B 0 1 J 20/22		B 0 1 J 20/22	A 4 B 0 2 1
B 6 5 D 75/04		B 6 5 D 75/04	4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-350634(P2001-350634)

(22) 出願日 平成13年11月15日 (2001.11.15)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 杉本 昭

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号三菱瓦斯
化学株式会社東京工場内

(72) 発明者 岩井 辰雄

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号三菱瓦斯
化学株式会社東京工場内

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱酸素剤

(57) 【要約】

【課題】流動性が良好であるため取り扱いやすく充填性、生産性に優れ、単位容積当たりの酸素吸収量が大きくコンパクトな形状の脱酸素剤包装が可能になり、しかも金属探知器にも検出されない脱酸素剤を提供する。

【解決手段】化学合成された平均粒子径50 μ m以下の珪酸カルシウムを造粒してなる平均粒子径100 μ m以上の粒状珪酸カルシウムを担体とし、有機系易酸化性組成物を、前記の粒状珪酸カルシウム100重量部に対して120重量部以上担持せしめた脱酸素剤によって課題が解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学合成された平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下の珪酸カルシウムを造粒してなる平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以上の粒状珪酸カルシウムを担体とし、有機系易酸化性組成物を、前記の粒状珪酸カルシウム 100 重量部に対して 120 重量部以上担持せしめたことを特徴とする脱酸素剤。

【請求項 2】 有機系易酸化性組成物が多価アルコール類、多価フェノール類、不飽和油脂、不飽和脂肪酸及び不飽和重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の有機系易酸化性組成物を含む請求項 1 記載の脱酸素剤。

【請求項 3】 請求項 1 及び請求項 2 記載の脱酸素剤組成物を通気性包装材料で包装してなることを特徴とする脱酸素剤包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸素吸収剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 食品、医薬品などの保存技術の一つとして脱酸素剤による技術があり、カビ防止、酸化防止、変色防止などに使用されている。脱酸素剤は、通常、易酸化性酸化物を通気性包装材料で小袋状に包装した脱酸素剤包装体とし、食品、医薬品などの保存物品とともに酸素を透過しにくい袋、容器などのガスバリア性包装体に収納して保存される。脱酸素剤としては、鉄などの易酸化性無機物を主剤とするもの、アスコルビン酸化合物、多価フェノール化合物、不飽和炭化水素化合物などの易酸化性有機物を主剤とするものなどが知られている。

【0003】 鉄などの易酸化性無機物を主剤とする脱酸素剤（以下、無機系脱酸素剤という）は、食品・医薬品などの保存物品の安全性確保のため、金属性異物の混入を金属探知器で検査する際に金属探知器に感応するので適さない。このため、金属探知器に不感な有機物を主剤とする脱酸素剤（以下、有機系脱酸素剤という）が用いられている。

【0004】 有機系脱酸素剤は、通常、主剤の有機物の他に酸素吸収活性、酸素吸収速度の調節、充填性などの粉体特性の改良のため、例えば、特開平 5-269376 号公報に記載されているように組成物として無機フィラー、無機担体が用いられている。しかし、この無機担体として天然物由来の無機担体を使用する場合には、不純物として、例えば、酸化鉄などの鉄成分が含有されており、金属探知器に感応する問題点があった。このため、天然物無機担体を酸洗浄して鉄成分の除去を行っているが完全な除去が困難であった。

【0005】 一方、天然物無機担体の代わりに鉄成分を含まない高純度の化学合成した無機担体を使用することが出来る。しかし、この場合の粉体特性は、粒度が小さ

く、微粉性のものが多く、その結果、かさ密度が低く、充填時の容積が大きくなる、充填時の流動性が悪い、充填時に粉立ちが発生すると言った問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解決し、金属探知器に検知されず、更に、多くの有機物を担持することができ、単位容積あたりの脱酸素能力が優れた、有機物を主剤とする脱酸素剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の問題点について鋭意研究を重ねた結果、金属探知器に検知されず、更に、多くの有機物を担持することができ、単位容積あたりの脱酸素能力に優れ、有機物を主剤とする脱酸素剤を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】 即ち、化学合成された平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以下の珪酸カルシウムを造粒してなる平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以上の粒状珪酸カルシウムを担体とし、有機系易酸化性組成物を、前記の粒状珪酸カルシウム 100 重量部に対して 120 重量部以上担持せしめたことを特徴とする脱酸素剤を見出し、本発明を完成させた。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明では、担体として化学合成された無機担体を用い、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下の珪酸カルシウムを造粒してなる平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以上の粒状珪酸カルシウムを担体とし、有機系易酸化性組成物を、前記の粒状珪酸カルシウム 100 重量部に対して 120 重量部以上担持せしめることが必須である。

【0010】 本発明において、易酸化性組成物の担体となる粒状珪酸カルシウムの原料となる珪酸カルシウムは、平均粒径 $50\mu\text{m}$ 以下の化学合成された珪酸カルシウム粒子であり、一般的にホワイトカーボンと称されるものが含まれる。具体的には、例えば、ケイ素原料と生石灰を高温、高圧の飽和水蒸気下で水熱反応させる方法や硫酸カルシウムと珪酸ナトリウムを水熱条件下で反応させる方法があり、製造方法により針状結晶、板状結晶及び花卉状結晶などの結晶構造物や非晶質物が生成し、何れも用いることができる。

【0011】 本発明では、上記の珪酸カルシウムを造粒操作を経て、平均粒子径 $100\mu\text{m}$ 以上の粒状珪酸カルシウムを担体に使用する（以後、この担体を「本発明の担体」という）。造粒操作により、流動性が良く、粉立ちせず、包装材料への充填取り扱い性が良好で、かつ充填密度が高い脱酸素剤が得られる。ここでいう粒子径とは、球状、又は、不定形、角柱状、円柱状などの粒子中の最大長を意味し、例えば、 $100\mu\text{m}\sim 15\text{mm}$ が好ましく、 $300\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ がより好ましい範囲として挙げられる。特に好ましい粒子径は、ほぼ球状の粒子であれば $100\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 、不定形、角柱状、円柱状などの粒子であれば $500\mu\text{m}\sim 7\text{mm}$ である。又、脱酸素剤の

粉体特性として、平均粒子径 100 μm 未満の粒子は、流動性が不十分であり、高速自動機械による充填包装に適さない。

【0012】得られた粒状珪酸カルシウムは、乾燥した後、易酸化性組成物を担持させて本発明の脱酸素剤とする。担持の方法は、化学合成された平均粒子径 50 μm 以下の珪酸カルシウムの粉末と、易酸化性の組成物を混合後、転動造粒、押し出し造粒などの方法で造粒する方法、又は化学合成された平均粒子径 50 μm 以下の珪酸カルシウムを水またはアルコールと混合し、転動造粒、押し出し造粒などの方法で造粒し、乾燥した後、液体状の易酸化性組成物を含浸する方法が適宜用いられる。

【0013】更に、造粒の際には適当なバインダーを添加しても良い。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリウレタンなどの合成高分子化合物、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース化合物、グアーガム、キサントガム、トラガントガム、カラギーナン、アルギン酸ナトリウムなどの天然化合物などが挙げられる。

【0014】この他に、造粒の際に脱酸素反応を促進させたり、脱酸素反応により発生した臭気成分を除去するための添加物を添加しても良い。添加物としては、アルカリ金属、又は、アルカリ土類金属の化合物、鉄塩、マンガン塩、銅塩、コバルト塩などの遷移金属塩触媒、炭酸塩、重炭酸塩などの炭酸ガス調整剤、活性炭、シリカゲル、ゼオライトなどが挙げられる。

【0015】本発明の担体に担持する有機系易酸化性組成物とは、脱酸素剤の主剤である有機化合物とこの有機化合物主剤を化学的に酸化しやすい状態にするための添加物とからなる。脱酸素剤の主剤である有機化合物としては、例えば、アスコルビン酸及びその塩、エリソルビン酸及びその塩、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、グルコース、キシロースなどの多価アルコール化合物、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、没食子酸、ピロガロール及びトコフェロールなどのフェノール化合物、植物油、魚油、トール油などの不飽和油脂及びこれらの脂肪酸、ブタジエンオリゴマー、イソプレンオリゴマーなどの不飽和重合物を挙げることが出来る。酸素吸収性能、入手しやすさ、価格などの点から、アスコルビン酸及びその塩、没食子酸並びにブタジエンオリゴマーが好ましく、アスコルビン酸及びその塩がより好ましく用いられる。

【0016】上記の有機化合物を化学的に酸化しやすい状態にするための添加剤としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物、鉄塩、マンガン塩、銅塩、コバルト塩などの遷移金属塩触媒、炭酸塩、重炭酸塩などの炭酸ガス調整剤、及び水などが挙げられ、この中から適宜 1 種ないしは数種を選択して用いられたい。

【0017】本発明の易酸化性組成物の使用量は、本発

明の担体 100 重量部に対して 120 重量部以上担持すれば良い。これにより容量が小さくても酸素吸収量が大い優れた脱酸素剤を得ることができる。易酸化性組成物は、より多く担体に担持した方が良く、本発明の担体 100 重量部に対して 150 重量部以上担持させることが好ましく、より好ましくは 200 重量部以上、更に好ましくは 300 重量部以上である。

【0018】本発明の担体に易酸化性組成物を担持させる場合は、有機系易酸化性組成物を水溶液状またはスラリー状または油状の液体にして含浸させることが好ましい。更に、必要に応じて活性炭などの脱臭剤、流動性改良剤としての粉末フィラーなどを添加しても良い。添加の方法は、脱酸素剤表面を被覆したり、別粒子として混合することも可能である。

【0019】本発明の担体は、従来の担体と比べ易酸化性組成物を液体にして大量に含浸、吸着出来る。その結果、単位体積当たりの酸素吸収能力を大きくすることができ、より小型で使いやすく安価な脱酸素剤を得ることができる。

【0020】本発明の脱酸素剤は、これを通気性包装材料で包装して脱酸素剤包装体として用いられる。通気性包装材料は、紙、樹脂フィルム、不織布及び、開孔した樹脂フィルム、又は、これらの積層体を使用される。本発明の脱酸素剤を通気性包装材料で包装してなる脱酸素剤包装体は、脱酸素剤を多量に用い、大型の脱酸素剤包装体を作製しても金属探知器に検知されることがない。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。本発明で用いた実験方法を以下に記載する。

（脱酸素剤の流動性）JIS K-6721 に定める器具の漏斗を脱酸素剤が円滑に落下する場合を良好（○）とし、落下が停止する場合または全く落下しない場合を不良（×）とした。

（単位容積当たり酸素吸収量）脱酸素剤 2 g を開孔ポリエチレン／紙／開孔ポリエステルをこの順にラミネートした包装材料を用いて開孔ポリエチレンを内側にして形成した袋内に充填し、開口部を熱シールにより閉じて脱酸素剤包装体とした。この脱酸素剤包装体をガスバリアー性袋（ポリエステル／アルミ箔／ポリエチレンの積層体）内に空気 2 リットルとともに封入し、25℃下にて 2 日間放置した後のガスバリアー袋内酸素濃度をガスクロマトグラフにより分析して脱酸素剤単位重量（1 g）当たりの酸素吸収量を算出した。

（脱酸素剤のカサ密度）JIS K-6721 に準拠し、脱酸素剤を 100 ml の容器に入れ、その重量をはかりカサ密度を算出した。

（金属探知器適性）脱酸素剤 4 g 及び 20 g をそれぞれポリエチレン袋に入れ、0.6 mm ϕ の鉄球を検知し、

0.5mmφの鉄球を検知しない条件に調整した金属探知器(アンリツ工業(株)製)にかけた。検知されない場合を(O)、検知された場合を(X)とした。

【0022】実施例1

平均粒子径25μmの化学合成された珪酸カルシウム0.5kgと水1.8l及びバインダーとしてのポリ酢酸ビニルエマルジョンを0.08kg混合後、直径1.0mmの開孔を施したパンチングプレートから押し出し造粒し、長さ2~5mmの円柱状粒状物2.3kgを得た。これを整粒機に通した後、流動層乾燥機を用い、実質的に水分を含まなくなるまで100℃で30分間、熱風乾燥して0.5kgの担体を得た。一方、アスコルビン酸ナトリウムの50%水溶液10kgに硫酸第一鉄7水塩0.6kg、炭酸ナトリウム0.1kgを溶解して水溶液状の易酸化性組成物を用意し、上記造粒担体0.1kgに対し、アスコルビン酸ナトリウム溶液0.33kgを少量ずつ添加、混合しながら含浸し、脱酸素剤を得た。得られた脱酸素剤の流動性、酸素吸収量、カサ密度及び金属探知器適性は、上記方法にて分析した。結果は、表1に示した。

【0023】表1より脱酸素剤の流動性、単位容積当たりの酸素吸収量、カサ密度及び金属探知器適性は、優れていることが分かる。

【0024】比較例1

実施例1の平均粒径25μmの合成珪酸カルシウム粉末0.1kgに実施例1で用いた易酸化性組成物を実施例1と同様に含浸させようとしたが、すぐに発熱しながら凝集塊が発生した。得られた脱酸素剤の流動性、酸素吸収量、カサ密度及び金属探知器適性は、実施例1と同様に分析した。結果は、表1に示した。

【0025】表1より微粉合成珪酸カルシウムを造粒しないでそのまま易酸化性物質を含浸させると流動性が極めて悪く、充填不可能な粉体しか得られないことが分か

る。

【0026】実施例2

実施例1と同様に平均粒子径25μmの化学合成された粉末珪酸カルシウム1.0kgに実施例1で用いた易酸化性組成物2.6kg、及びバインダーとしてのポリ酢酸ビニルエマルジョンを0.16kg混合後ミキサーで混合した後、転動造粒機を用いて平均粒径1.0mmの球状粒子とした。続いて、粒子表面に石膏0.05kgを被覆して酸素吸収剤を得た。得られた脱酸素剤の流動性、酸素吸収量、カサ密度及び金属探知器適性は、実施例1と同様に分析した。結果は、表1に示した。

【0027】表1より脱酸素剤の流動性、単位容積当たりの酸素吸収量、カサ密度及び金属探知器適性は、良好であることが分かる。

【0028】比較例2

天然珪酸カルシウムであるワラストナイト粉末0.1kgに実施例1で用いた易酸化性組成物を実施例1と同様に含浸させようとしたが、ほとんど含浸できなかった。

【0029】比較例3

粉末天然ゼオライト0.1kgに実施例1で用いた易酸化性組成物0.12kgをミキサーで混合したがスラリー状となり造粒不可能であった。そこで易酸化性組成物量を0.04kgに減じ、混合後、転動造粒機を用いて平均粒径1.5mmの球状粒子とした。続いて、粒子表面に石膏0.005gを被覆して脱酸素剤を得た。得られた脱酸素剤の流動性、酸素吸収量、カサ密度及び金属探知器適性は、実施例1と同様に分析した。結果は、表1に示した。

【0030】表1より合成ゼオライトの代わりに天然ゼオライトを用いると、鉄成分が含まれているため金属探知器に感応することが分かる。

【0031】

【表1】

脱酸素剤	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	比較例3
有機系易酸化性 組成物担持量 (g/担体100g)	330	330	260	25	40
粉体凝集の有無	なし	凝集塊 発生	なし	—	なし
流動性	○	×	○	—	○
酸吸収素量(O ₂ ml/g)	82	78	65	—	10
酸素吸収量(O ₂ ml/ml)	57	34	47	—	9
かさ密度(g/ml)	0.69	0.13	0.73	—	0.94
金属探知器適性 (脱酸素剤4g包装)	○	○	○	—	×
金属探知器適性 (脱酸素剤20g包装)	○	○	○	—	×

20

【0032】

【発明の効果】本発明の脱酸素剤は、無機担体に合成した珪酸カルシウムを選択し、造粒操作を加えることによって流動性が良好であるため取り扱いやすく充填性、生

産性に優れ、単位容積当たりの酸素吸収量が大きくコンパクトな形状の脱酸素剤包装が可能になり、しかも金属探知器にも検出されない脱酸素剤が実現される。

フロントページの続き

(72)発明者 長田 昌輝
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号三菱瓦斯
化学株式会社東京工場内

Fターム(参考) 3E067 AA05 AB97 BA12A BA17A
BB01A BB06A BB14A BB25A
BC04A CA03 EA06 FA01
FC01 GD07
4B021 MC04 MK08 MK17 MK20 MK21
MP08
4G066 AA30C AB01B AB06B AB07B
AE19C BA09 BA12 BA20
CA37 DA01 EA07 FA03 FA21
FA27 FA28 FA37